

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平10-869**

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 N 3/03			B 41 N 3/03	
1/08			1/08	
C 25 D 11/04	3 0 5		C 25 D 11/04	3 0 5
11/08			11/08	
11/16	3 0 1		11/16	3 0 1
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 **特願平8-151036**

(22)出願日 平成8年(1996)6月12日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 森 孝博

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】 砂目のピット形成の均一性、粗大ピット生成の抑制、高精細(600ライン)でのドットゲインの向上及びボールペンやられを改善した平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版の提供。

【解決手段】 アルミニウムまたはその合金板ウエーブを酸性電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムまたはその合金板ウエブを酸性電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で  $100\text{C}/\text{dm}^2$  以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項2】 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分を通過するのに要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項3】 アルミニウムまたはその合金板を酸性電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い時間一工程での電解処理の電気量が平均で  $100\text{C}/\text{dm}^2$  以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項4】 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項5】 アルミニウムまたはその合金板ウエブを塩酸を含む電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法、または、アルミニウムまたはその合金板を塩酸を含む電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法で粗面化された支持体において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が  $100\text{C}/\text{dm}^2$  以下となるように制御することにより、大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径を  $3\mu\text{m}$  以上、 $6\mu\text{m}$  以下としたことを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項6】 小ピットの平均開口径が  $0.4\mu\text{m}$  以上、 $0.8\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項5に記載の平版印刷版用支持体。

【請求項7】 アルミニウムまたはその合金板を粗面化し、アルカリで表面を溶解処理し、陽極酸化処理をし、親水化処理をされた支持体に、感光層を設けた平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径が  $3\mu\text{m}$  以上、 $6\mu\text{m}$  以下であり、かつ、該感光層の塗設量が乾燥時の重量で  $0.8\text{g}/\text{m}^2$  以上  $1.8\text{g}/\text{m}^2$  以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項8】 小ピットの平均開口径が  $0.4\mu\text{m}$  以上、 $0.8\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項7に記載の感光性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版に関する。更に、詳しくは高精細(600ライン)でのドットゲインの向上及びボールペンやられを改善した平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、平版印刷版用支持体の粗面化処理方法のひとつとして電解処理による粗面化方法が用いられてきた。が、電解粗面化のみで、平版印刷版用支持体に必要とされる表面粗さを得ようとした場合、粗面の均一性が不十分であった。特に、塩酸を主に含む電解液中での電解では、開口径  $10\mu\text{m}$  を超えるような粗大ピットが生成しやすく、かつ  $3\sim10\mu\text{m}$  のやや大きなピットが全く生成しない平坦な部分も残り、不均一な粗面形状しか得られなかった。

【0003】また、硝酸を主に含む電解液中での電解では、開口径  $10\mu\text{m}$  を超えるような粗大ピットは生成しにくいが、ピットの開口径の分布が  $1\sim3\mu\text{m}$  に集中し、 $1\mu\text{m}$  以下のピットの生成が少ないため、均一ではあるが、ブランケットが汚れ易い支持体しか得られなかった。

【0004】こうした問題点を解決するために、やや大きなピットは機械的な粗面化で形成し、 $1\mu\text{m}$  前後の小さなピットを電解粗面化で形成する方法も行われているが、機械的粗面化で形成されるピットもしくはうねりは  $10\mu\text{m}$  程度の開口径のピットに相当するものであり、さらに  $3\sim6\mu\text{m}$  程度の開口径のピットを形成することはできなかった。

【0005】また、電解粗面化による方法でも、特公平7-98429号では、電解処理時間の途中に、休止時間を少なくとも2回以上設けることで、開口径  $10\mu\text{m}$

40 以上の粗大ピットの生成がなくなるとしているが、特公平7-98429号に記載の方法では、まだ十分な均一性が得られず、特に高精細でのドットゲインやボールペンやられ等の性能は満足できるものではなかった。

【0006】本発明者らは、電解粗面化の分割処理に着目し、さまざまな検討を行なった結果、砂目の均一性に密接に関係するのは休止の回数ではなく、電解処理一工程で印加する平均の電気量であること、および、各電解処理間での休止時間が0.5秒以下では均一化の効果が現れないこと、休止時での電解の電流を完全に遮断しな50 くても均一化が可能であることを見出した。なおかつ、

この均一化により、特に高精細でのドットゲインやボールペンやられ改善に著しい効果が得られることを見出し、本発明をなすにいたった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は砂目のピット形成の均一性、粗大ピット生成の抑制、高精細(600ライン)でのドットゲインの向上及びボールペンやられを改善した平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0009】1. アルミニウムまたはその合金板ウエブを酸性電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【0010】2. 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分を通過するのに要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする前記1に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【0011】3. アルミニウムまたはその合金板を酸性電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い時間一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【0012】4. 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする前記3に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【0013】5. アルミニウムまたはその合金板ウエブを塩酸を含む電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法、または、アルミニウムまたはその合金板を塩酸を含む電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法で粗面化された支持体において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が100C/dm<sup>2</sup>以下となるように制御することにより、大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径を3μm以上、6μm

以下としたことを特徴とする平版印刷版用支持体。

【0014】6. 小ピットの平均開口径が0.4μm以上、0.8μm以下であることを特徴とする前記5に記載の平版印刷版用支持体。

【0015】7. アルミニウムまたはその合金板を粗面化し、アルカリで表面を溶解処理し、陽極酸化処理をし、親水化処理をされた支持体に、感光層を設けた平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であり、かつ、該感光層の塗設量が乾燥時の重量で0.8g/m<sup>2</sup>以上1.8g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0016】8. 小ピットの平均開口径が0.4μm以上、0.8μm以下であることを特徴とする前記7に記載の感光性平版印刷版。

【0017】以下、本発明を詳細に述べる。

【0018】本発明は、アルミニウムまたはその合金板ウエブを酸性電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下である平版印刷版用支持体の製造方法である。

【0019】電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにするには、例えば、図1に示すような電解装置において、電極の配置をまばらに配置して図2のようになることで行なうことができる。

【0020】ここで、電解処理の進行が速い部分とは電極に正対しているウエブ部分を指し、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とは、電極が存在していないウエブ部分を指す。電極が存在していないウエブ部分であっても近傍の電極からの漏れ電流が流れる個所もあり、その部分全体で電解処理が停止するわけではないが、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下とすることで、均一な砂目が得られる。

【0021】その他の方法によって、例えば処理の回数40分だけ電解槽を設けて、その電解槽間の渡り部分で電解処理を停止させるような方法をとっても、一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下とすれば同様の効果が得られることは言うまでもない。この方法により、粗大ピットの生成が抑制され、均一な粗面が得られる。本平版印刷版用支持体の製造方法の効果は、特に塩酸を主に含む電解液を使用した際に著しい。

【0022】また、上記の製造方法において、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分を通過するのに要する時間は0.6秒以上、5秒以下であることが好ましい。

【0023】電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分を通過するのに要する時間が0.6秒未満では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られない。0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が3~6μmで均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。

【0024】この時間を長くしても同様の効果を得ることができると、5秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0025】さらに、本発明は、アルミニウムまたはその合金板を酸性電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法において、電解処理の進行が速い時間一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下である平版印刷版用支持体の製造方法である。

【0026】又、上記平版印刷版用支持体の製造方法において、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間は0.6秒以上、5秒以下であることが好ましく、先に述べた平版印刷版用支持体の製造方法と同様の効果であるが、電解電源の電流密度を時間に対して変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにしても、一工程での電解処理の電気量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下とすることで、粗大ピットの生成が抑制され、均一な粗面が得られる。

【0027】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法の効果は、特に塩酸を主に含む電解液を使用した際に著しい。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分での電流密度は0~10A/dm<sup>2</sup>であり、好ましくは0~2A/dm<sup>2</sup>である。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間が0.6秒未満では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られない。0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が3~6μmで均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができると、5秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0028】また、本発明は、アルミニウムまたはその合金板ウエブを塩酸を含む電解液中で搬送させながら連続的に電解処理する際に、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法、または、アルミニウムまたはその合金板を塩酸を含む電解液中で電解処理する際に、電解に使用する電源の電流密度を変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停

止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理する方法で粗面化された支持体において、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が100C/dm<sup>2</sup>以下となるように制御することにより、大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径を3μm以上、6μm以下とした平版印刷版用支持体である。

【0029】上記小ピットの平均開口径は0.4μm以上、0.8μm以下であることが好ましい。

【0030】ここで、大ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部にさらに2μm以下のピットが存在する二重構造のピットの開口径を平均したものである。また、小ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μm以下で、かつ、その内部にさらに小さなピットが存在しない構造のピットの開口径を平均したものである。

【0031】平均開口径を3μm以上、6μm以下とすることで、特に高精細でのドットゲインが向上する。これは、粗面が適度に緻密で均一な構造となることで、微細なドットの形成が安定し、形状が揃うことに起因する。平均開口径が6μmよりも大きくなると、微細なドットの形状がピット輪郭に沿って変形する等の現象が生じ、結果としてドットゲインが劣化する。また、平均開口径が3μmよりも小さくなると、ピット容積が小さくなり過ぎて、保水量の低下として現れ、やはり、ドットゲインが劣化する。

【0032】また、粗面が適度に緻密で均一な構造となることで、ボールペンやられも向上する。これは、大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であると、ボールペンの先端より加えられる荷重を、ピットエッジ部分が均等に支え、感光層へのダメージを軽減するためであると考えられる。6μmよりも大きいと、荷重が局所的に加わるようになり、感光層へのダメージが大きくなつて、ボールペンやられは劣化する。3μmよりも小さいと、実質的に砂目の容積が小さくなるため、感光層を同一量塗設した場合でも、砂目表層よりも上に存在する感光層の厚みが厚くなり、結果としてボールペン先端の荷重および剪断力を感光層が受ける割合が増大して、感光層へのダメージが大きくなつて、ボールペンやられは劣化する。

【0033】さらに、小ピットの平均開口径は、微小領域での感光層の接着性に影響していると考えられる。0.4μmよりも小さい場合には、ボールペンやられはわずかに劣化する。これは、感光層がピット内に入り込めずに空隙となる可能性が高くなつて、接着性は低下するためと考えられる。また、0.8μmよりも大きい場合にはもボールペンやられはわずかに劣化するが、これは、小ピット径が開くことによって、大ピット内壁面が実質的に平坦に近づき、接着性が低下するためと考えられる。また、小ピットの平均開口径が1.5μm以上では、ブランケット汚れが著しく劣化するが、これは、小

ピット径が大きくなるとピットエッジ部分が鋭角になり、その先端部はインキローラーとの接触時にインキが付着し易いためであると考えられる。

【0034】本発明でいう電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下にするということは、アルミ合金ウエブを連続的に電解疎面化する際に、図2に示すように間隔を開けて電極を配置した場合、もしくは電解層を複数設けた場合でも、電極を電源に並列に接続すると、各電極の面積を一定にしても各電解部分で印加される電気量が一定にならない場合がある。これは電解が進行するにつれて抵抗値は増加し、各電極の面積を一定にした場合は、印加される電気量はウエブの進行方向の順に減少するが、こういった場合でも、一回（一工程）での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下に設定して電極を配置することで本発明の平版印刷版用支持体の表面形状及び本発明の効果を達成することができるということである。

【0035】また、本発明は、アルミニウムまたはその合金板を粗面化し、アルカリで表面を溶解処理し、陽極酸化処理をし、親水化処理をされた平版印刷版用支持体に、感光層を設けた感光性平版印刷版において、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、かつ大ピットの平均開口径を $3\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、該感光層の塗設量が乾燥時の重量で $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下である感光性平版印刷版である。

【0036】上記小ピットの平均開口径は $0.4\mu\text{m}$ 以上、 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0037】上記の粗面形状に加えて、感光層の塗設量を乾燥時の重量で $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることで、ボールペンや筆は向上する。これは、感光層の塗設量を乾燥時の重量で $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることで、砂目表層よりも上に存在する感光層の厚みが薄い、適切な塗設量となり、結果としてボールペン先端の荷重および剪断力を支持体粗面のピットエッジ部で受ける割合が増大し、同時に感光層が受ける割合が減少して、感光層へのダメージが小さくなるためと考えられる。

【0038】本発明の平版印刷版用支持体に使用されるアルミニウム支持体には、純アルミニウムおよびアルミニウム合金よりなる支持体が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0039】アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等

のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0040】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合には、磷酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0041】支持体の粗面化としては本発明の方法での電解粗面化を行なうが、その前処理として、適度な処理量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜組みあわせた粗面化を行なってもかまわない。

【0042】化学的粗面化は脱脂処理と同様に苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には磷酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0043】機械的粗面化法は特に限定されないがブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。

【0044】ブラシ研磨では、例えば毛径 $0.2\text{~}1\text{m}$ のブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、支持体表面に押しつけて粗面化を行う。

【0045】ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。

【0046】研磨材としては、火山灰、アルミナ、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものがあげられ、その粒度は#200~#2000、好ましくは#400~#800である。

【0047】機械的に粗面化された支持体は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸またはアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッティングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

【0048】上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行なった場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0049】中和処理の後に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましく、また、中和処理の

次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0050】電気化学的粗面化は一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行う。酸性電解液は通常電気化学的粗面化法に用いられるものが使用できるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましく、本発明での分割電解処理には塩酸系電解液を用いるのが特に好ましい。

【0051】電解に使用する電源波形は、矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。

【0052】硝酸系電解液を用いての電気化学的粗面化において印加される電圧は、1～50Vが好ましく、5～30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は、10～200A/dm<sup>2</sup>が好ましく、20～150A/dm<sup>2</sup>が更に好ましい。

【0053】電気量は全処理工程を合計して、100～2000C/dm<sup>2</sup>、好ましくは200～1500C/dm<sup>2</sup>、より好ましくは200～1000C/dm<sup>2</sup>である。

【0054】温度は、10～50°Cが好ましく、15～45°Cが更に好ましい。硝酸濃度は0.1～5重量%が好ましい。

【0055】電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることが出来る。

【0056】塩酸系電解液を用いての電気化学的粗面化において印加される電圧は、1～50Vが好ましく、5～30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は、10～200A/dm<sup>2</sup>が好ましく、20～150A/dm<sup>2</sup>が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100～2000C/dm<sup>2</sup>が好ましく、200～1000C/dm<sup>2</sup>が更に好ましい。温度は、10～50°Cが好ましく、15～45°Cが更に好ましい。塩酸濃度は0.1～5重量%が好ましい。

【0057】電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることが出来る。

【0058】電気化学的に粗面化された支持体は、表面のスマート等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸またはアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。

【0059】酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の

次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0060】粗面化処理の後に、陽極酸化処理を行い、続いて、封孔処理、親水化処理を行う。

【0061】本発明で用いられる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により支持体上には酸化皮膜が形成される。本発明において、陽極酸化処理には、硫酸および/

10 または磷酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10A/dm<sup>2</sup>で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号に記載されている磷酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0062】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0063】親水化処理後に、本発明での表面処理が行われ、次いで、感光層が塗布される。

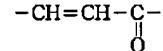
【0064】次に本発明で用いられる感光性組成物について説明する。

【0065】本発明で用いられる感光性組成物は特に限定されるものではなく、本発明においては、通常、感光性平版印刷版に用いられている感光性組成物を用いることができる。本発明において用いることができる感光性組成物としては、例えば、下記のものを挙げることができる。

【0066】1) 光架橋系感光性樹脂組成物  
光架橋系感光性樹脂組成物における感光成分は、分子中に不飽和二重結合を有する感光性樹脂からなるもので、例えば、米国特許第3,030,208号、同第3,435,237号及び同第3,622,320号等に記載されている如き、重合体主鎖中に感光基として

【0067】

【化1】



【0068】を含む感光性樹脂及び重合体の側鎖に感光基を有するポリビニルシンナメート等が挙げられる。

【0069】2) 光重合系感光性樹脂組成物  
付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物であって、二重結合を有する単量体または二重結合を有する単量体と高分子バインダーとからなり、このような組成物の代表的なものは、例えば、米国特許第2,760,863号及び同第2,791,504号等に記載されている。

【0070】光重合性組成物としては、例えば、メタクリル酸メチルを含む組成物、メタクリル酸メチル及びポリメチルメタクリレートを含む組成物、メタクリル酸メチル、ポリメチルメタクリレート及びポリエチレンリコールメタクリレートモノマーを含む組成物、メタクリル酸メチル、アルキッド樹脂とポリエチレンリコールジメタクリレートモノマーを含む組成物等の光重合性組成物が挙げられる。

【0071】これら光重合系感光性樹脂組成物には、この技術分野で通常知られている光重合開始剤（例えば、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、アクリドン誘導体等）が添加される。

【0072】3) ジアゾ化合物を含む感光性組成物  
感光性組成物に用いられるジアゾ化合物の好ましい例としては、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂が挙げられる。特に好ましくは、p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えば、ヘキサフルオロ磷酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許第3,300,309号中に記載されている、前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

【0073】ジアゾ樹脂は、好ましくは結合剤と共に使用される。かかる結合剤としては種々の高分子化合物を使用することができるが、好ましくは、特開昭54-98613号に記載されている芳香族性水酸基を有する单量体、例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等と他の单量体との共重合体、米国特許第4,123,276号に記載されているヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主な繰り返し単位として含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号に記載されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合物であるエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロール誘導体が挙げられる。

【0074】4) o-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物

o-キノンジアジド化合物とは、分子中にo-キノンジアジド基を有する化合物であって、本発明で使用することができるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、o-ナフトキノンジアジド化合物、例えば、o-ナ

フトキノンジアジドスルホン酸とフェノール類及びアルデヒド又はケトンとの重縮合樹脂とのエステル化合物等が挙げられる。

【0075】上記フェノール類及びアルデヒドまたはケトンとの重縮合樹脂におけるフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。これらのうちで好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0076】フェノール類及びアルデヒドまたはケトンとの重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、m-, p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。

【0077】前記o-ナフトキノンジアジド化合物において、フェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合率（OH基1個に対する反応率）は、15%～80%が好ましく、より好ましくは20%～45%である。

【0078】更に本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、特開昭58-43451号に記載の

30 以下の中の化合物も挙げることができる。即ち、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどの公知の1,2-キノンジアジド化合物、更に具体的には、ジェイ・コサール（J. Kosar）著「ライトセンシティブ・システムズ」（Light-Sensitive Systems）第339～352頁（1965年）、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）社（ニューヨーク）やダブリュー・エス・ディ・フォレスト（W. S. De Forest）著「フォトレスト」（Photorest）第50巻（1975年）、マックローヒル（McGrawHill）社（ニューヨーク）に記載されている1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、1,2,1',2'-ジ-（ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル）-ジヒドロキシビフェニル、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-（N-エチル-N-β-ナフチル）-スルホンアミド、1,2-ナ

40 フトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエ

ステル、1-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-3, 5-ジメチルピラゾール、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシフェニル-4'-アゾ-β-ナフトールエステル、N, N-ジ-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-アニリン、2'-(1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシアントラキノン、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジヒドロキシー1, 1'-ジフェニルスルホン酸1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとフルプロガリン1モルとの縮合物、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアビエチル)-スルホンアミドなどの1, 2-キノンジアジド化合物を例示することができる。また、特公昭37-1953号、同37-3627号、同37-13109号、同40-26126号、同40-3801号、同45-5604号、同45-27345号、同51-13013号、特開昭48-96575号、同48-63802号、同48-63803号各に記載された1, 2-キノンジアジド化合物も挙げることができる。

【0079】上記○-キノンジアジド化合物のうち、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホニルクロリド又は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをピロガロール・アセトン縮合樹脂又は2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと反応させて得られる○-キノンジアジドエステル化合物が特に好ましい。

【0080】本発明において、○-キノンジアジド化合物は、上記化合物を各々単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0081】○-キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~60重量%が好ましく、特に好ましいのは、10~50重量%である。

【0082】○-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物には、さらに包接化合物を添加することができる。

【0083】本発明で使用することができる包接化合物は、化学種を取り込む(包接する)ことができる化合物であれば特に限定されないが、組成物の調製に用いる溶剤に可溶な有機系化合物が好ましい。そのような有機系化合物の例としては、例えば、「ホストゲストケミストリー」(平岡道夫ら著、講談社1984年、東京)などの成書や「テトラヘドロンレポート」(No. 22610 (1987) P5725A. Colletら)、「化学工業4月号」((1991) P278新海ら)、「化学工業4月号」((1991) P288平岡ら)などに示されているものが挙げられる。

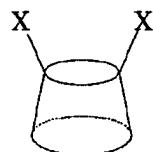
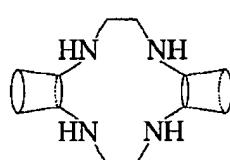
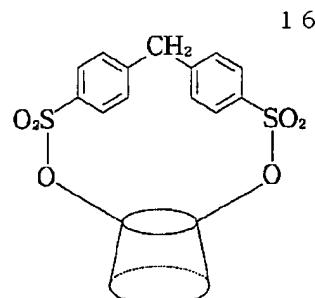
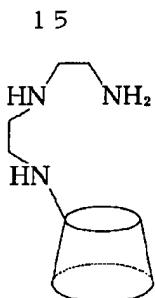
【0084】本発明において好ましく使用することができる包接化合物としては、例えば、環状D-グルカン類、シクロファン類、中性ポリリガンド、環状ポリアニオン、環状ポリカチオン、環状ペプチド、スフェランド(SPHERANDS)、キャビタンド(CAVITANDS)およびそれらの非環状類縁体が挙げられる。これらの中でも、環状D-グルカン類及びその非環状類縁体、シクロファン類、中性ポリリガンドが更に好ましい。

【0085】環状D-グルカン類およびその非環状類縁体としては、例えば、 $\alpha$ -D-グルコピラノースがグリコキシド結合によって連なった化合物が挙げられる。

【0086】上記化合物としては、デンプン、アミロース、アミロペクチンなどのD-グルコピラノース基により構成される糖質類、 $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリン、 $\gamma$ -シクロデキストリン、D-グルコピラノース基の重合度が9以上のシクロデキストリンなどのシクロデキストリン及び $\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 基、 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ 基、 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ 基、 $\text{SC}_6\text{H}_5$ 基、 $\text{N}_3$ 基、 $\text{NH}_2$ 基、 $\text{NET}_2$ 基、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 基、 $\text{SH}$ 基、 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基、イミダゾール基、エチレンジアミン基などの置換基を導入した下記

【0087】

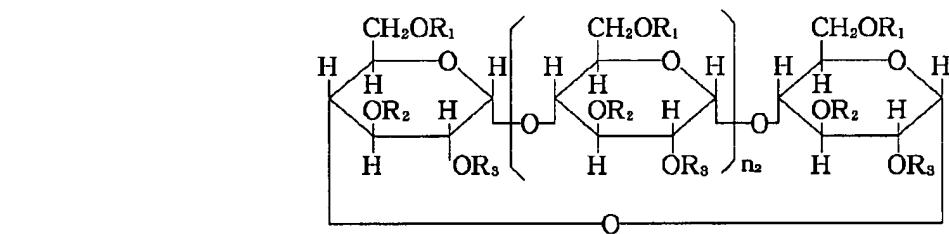
【化2】



ここで、XはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、N<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、SC(NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)NH<sub>2</sub>、SH、  
SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>またはCH<sub>2</sub>-Nであり、

はシクロデキストリンを表す。

【0088】で表されるD-グルカン類の修飾物が挙げ  
られる。また、下記一般式【VI】及び一般式【VII】で  
表されるシクロデキストリン誘導体及び分岐シクロデキ  
ストリン、シクロデキストリンポリマー等も挙げられ  
【0089】  
【化3】  
【0090】一般式【VI】  
【0091】  
【0092】一般式【VII】



【0090】一般式【VI】において、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それ  
ぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル  
基または置換アルキル基を表す。特に、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>が水素  
原子あるいはヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル  
基であるものが好ましく、1分子中の置換アルキル基の  
含有率が15%～50%であるものが更に好ましい。n  
は4～10の正の整数を表す。

【0091】  
【化4】



【0092】一般式【VII】において、Rは、水素原  
子、-R<sup>2</sup>-CO<sub>2</sub>H、-R<sup>2</sup>-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>ま  
たは-N-(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>2</sup>は、炭素数1～5の直鎖または  
分岐鎖のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～5  
の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。

17

【0093】なお、シクロデキストリンの製造例は「Journal of the American Chemical Society」第71巻、第354頁、1949年、「Cheimish Berichte」第90巻、第2561頁、1949年、第90巻、第2561頁、1957年に記載されているが、勿論これに限定されるものではない。

【0094】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンとは、公知のシクロデキストリンにグルコース、マルトース、セロビオース、ラクトース、ショ糖、ガラクトース、グルコサミン等の单糖類や2糖類等の水溶性物質を分岐付かないし結合させたものであり、好ましくは、シクロデキストリンにマルトースを結合させたマルトシルシクロデキストリン（マルトースの結合分子数は1分子、2分子、3分子等いずれでもよい）やシクロデキストリンにグルコースを結合させたグルコシルシクロデキストリン（グルコースの結合分子数は1分子、2分子、\*）

## 〔例示化合物〕

- D-1 マルトースが1分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-2 マルトースが1分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-3 マルトースが1分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-4 マルトースが2分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-5 マルトースが2分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-6 マルトースが2分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-7 マルトースが3分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-8 マルトースが3分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-9 マルトースが3分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-10 グルコースが1分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-11 グルコースが1分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-12 グルコースが1分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-13 グルコースが2分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-14 グルコースが2分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-15 グルコースが2分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン
- D-16 グルコースが3分子結合した $\alpha$ -シクロデキストリン
- D-17 グルコースが3分子結合した $\beta$ -シクロデキストリン
- D-18 グルコースが3分子結合した $\gamma$ -シクロデキストリン

これら分岐シクロデキストリンの構造については、HPLC, NMR, TLC (薄層クロマトグラフィー)、INEPT法 (Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer) 等の測定法で種々検討されていており、現在の科学技術をもってしてもいまだ確定されておらず推定構造の段階にある。しかしながら、各单糖類又は2糖類等がシクロデキストリンに結合していること※

18

\* 3分子等いずれでもよい) が挙げられる。

【0095】これら分岐シクロデキストリンの具体的な合成方法は、例えば、澱粉化学、第33巻、第2号、119~126頁(1986)、同127~132頁(1986)、澱粉化学、第30巻、第2号、231~239頁(1983)等に記載されており、これら公知の方法を参照して合成可能であり、例えば、マルトシルシクロデキストリンは、シクロデキストリンとマルトースを原料とし、イソアミラーゼやフルラナーゼ等の酵素を利用してシクロデキストリンにマルトースを結合させる方法で製造できる。グルコシルシクロデキストリンも同様の方法で製造できる。

【0096】本発明において、好ましく用いられる分岐シクロデキストリンとしては、以下に示す具体的例示化合物を挙げることができる。

## 【0097】

10 例示化合物を挙げることができる。

## 【0098】

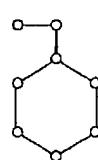
## 【化5】

※は上記測定法で誤りのないことである。この故に、本発明においては、单糖類や2糖類の多分子がシクロデキストリンに結合している際には、例えば、下記に示すよう40 にシクロデキストリンの各ぶどう糖に個々に結合している場合や、1つのぶどう糖に直鎖状に結合しているものの両方を包含するものである。

## 【0098】

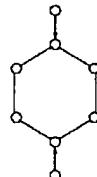
## 【化5】

19

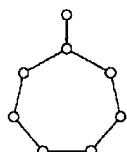
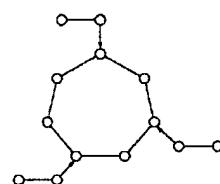
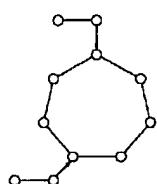
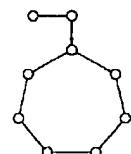
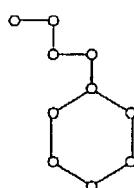


(直鎖状に結合したもの)

20



### (個々に結合したもの)



— :  $\alpha = 1$ , 4結合  
— :  $\alpha = 1$ , 6結合

【0099】これら分岐シクロデキストリンにおいて、既存のシクロデキストリンの環構造はそのまま保持されているので、既存のシクロデキストリンと同様な包接作用を示し、かつ、水溶性の高いマルトースないしグルコースが付加し、水への溶解性が飛躍的に向上しているのが特徴である。

【0100】本発明に用いられる分岐シクロデキストリンは市販品としての入手も可能であり、例えば、マルトシルシクロデキストリンは塩水港精糖社製イソエリート\* 一般式 [VIII] —

\* (登録商標)として市販されている。

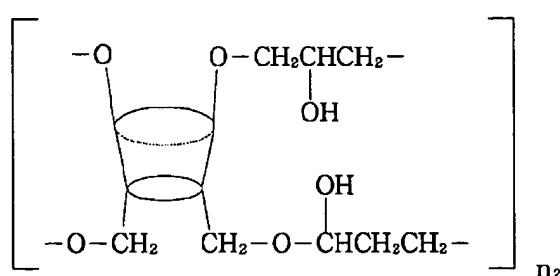
【0101】次に、本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーについて説明する。

【0102】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーとしては、下記一般式[VIII]で表されるものが好ましい。

[0103]

【化6】

一般式「VII」



【0104】本発明に用いられるシクロデキストリンポリマーは、シクロデキストリンを、例えば、エピクロルヒドリンにより架橋高分子化して製造できる。

〔0105〕前記シクロデキストリンポリマーは、その※50 ～4とすればよく、この値が小さい程シクロデキストリ

※水溶性すなわち水に対する溶解度が、25℃で水100ミリリットルに対し20g以上あることが好ましく、そのためには上記一般式〔VIII〕における重合度 $n_2$ を3

21

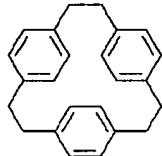
ンポリマー自身の水溶性および前記物質の可溶化効果が高い。

【0106】これらシクロデキストリンポリマーは、例えば、特開昭61-97025号やドイツ特許第3,544,842号等に記載された一般的な方法で合成できる。

【0107】上記シクロデキストリンポリマーについても、前記の如くシクロデキストリンポリマーの包接化合物として使用してもよい。

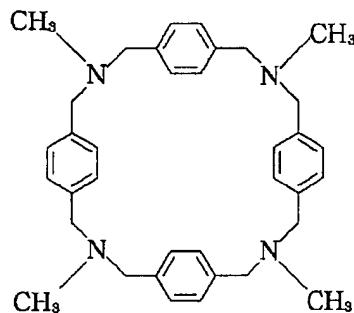
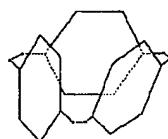
【0108】シクロファン類とは、芳香環が種々の結合によりつながった構造を有する環状化合物であって、多くの化合物が知られてい、シクロファン類としては、これら公知の化合物を挙げることができる。

【0109】芳香環を結ぶ結合としては、例えば、単結合



\*合、 $-(CR_1R_2)_m$ -結合、 $-O(CR_1R_2)_mO-$ 結合、 $-NH(CR_1R_2)_mNH-$ 結合、 $-(CR_1R_2)_p$   
 $NR_3(CR_4R_5)_q$ -結合、 $-(CR_1R_2)_pN^+R_3R_4(CR_5R_6)_q$ -結合、 $-(CR_1R_2)_pS^+R_3(CR_4R_5)_q$ -結合、 $-CO_2$ -結合、 $-CONR$ -結合(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は、同一でも異なるっていてもよく、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示し、 $m$ 、 $p$ および $q$ は、同一でも異なるっていてもよく、1~4の整数を示す。)などが挙げられる。

【0110】上記化合物としては、例えば、下記  
 【0111】  
 【化7】



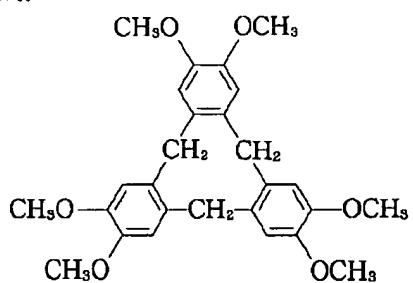
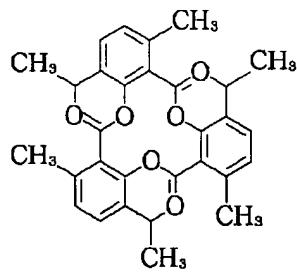
ここで、は $-CH_2CH_2-$ を表す。

【0112】で表されるパラシクロファン類、トリー-0-テイモタイド、シクロトリヴェラトリレンに代表される下記

※【0113】

【化8】

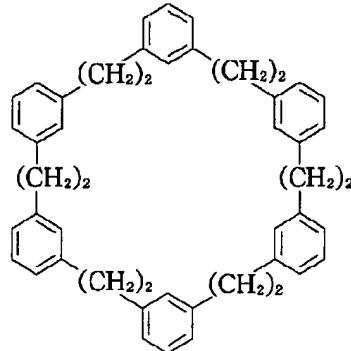
※40



【0114】で表されるオルトシクロファン類、メタシ★50★クロファン、カリックスアレン、レゾルシノールーア

23

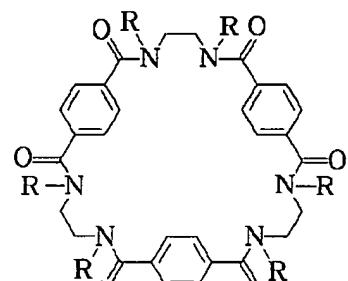
ルデヒド環状オリゴマーなどに代表される下記  
【0115】



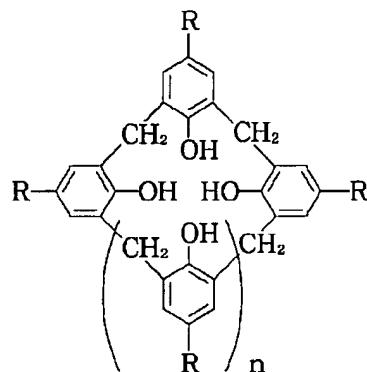
24

\*【化9】

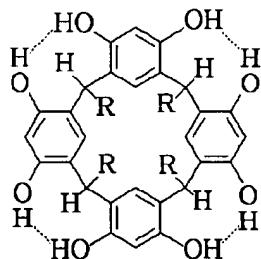
\*



ここで、RはCH2C6H5である。



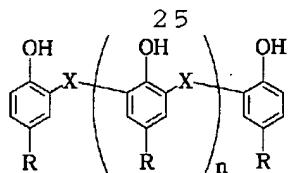
ここで、RはCl、CH3、t-C4H9、C6H5、CO2C2H5または  
i-C3H7であり、nは4、5、6、7または8である。



ここで、RはCH3またはC6H5である。

【0116】で表されるメタシクロファン類、あるいは  
下記

【0117】  
【化10】



ここで、XはCH<sub>2</sub>、-S-または単結合であり、  
RはCH<sub>3</sub>またはt-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>であり、  
nは1~10の整数である。

【0118】で表されるパラ置換フェノール類非環状オリゴマーが挙げられる。

【0119】中性ポリリガンドとしては、クラウン化合物、クリプタンド、環状ポリアミンおよびそれらの非環状類縁体が挙げられる。該化合物は、金属イオンを有効に取り込むことが知られているが、カチオン性有機分子も有効に取り込むことができる。

【0120】その他の包接化合物として、尿素、チオ尿素、デオキシコール酸、ジニトロジフェニル、ヒドロキノン、o-トリチモチド、オキシフラバン、ジシアノアシミンニッケル、ジオキシトリフェニルメタン、トリフェニルメタン、メチルナフタリン、スピロクロマン、ペルヒドロトリフェニレン、粘度鉱物、グラファイト、ゼオライト（ホージャサイト、チャバサイト、モルデナイト、レビーナイト、モンモリロナイト、ハロサイト等）、セルロース、アミロース、タンパク質等が挙げられる。

【0121】これらの包接化合物は、単体として添加してもよいが、包接化合物自身あるいは分子を取り込んだ包接化合物の溶剤への溶解性、その他の添加剤との相溶性を良好にするために包接能を有する置換基をポリマーにペンダント置換基として懸垂させたポリマーと一緒に添加してもよい。

【0122】上記ポリマーは、例えば、特開平3-221501号、特開平3-221502号、特開平3-221503号、特開平3-221504号、特開平3-221505号に開示されているような方法を用いて容易に得ることができる。

【0123】上記包接化合物のうち、環状および非環状D-グルカン類、シクロファン類、および非環状シクロファン類縁体が好ましい。更に具体的には、シクロデキストリン、カリックスアレン、レゾルシノール-アルデヒド環状オリゴマー、パラ置換フェノール類非環状オリ

10

26

ゴマーが好ましい。

【0124】また、最も好ましいものとして、シクロデキストリン及びその誘導体が挙げられ、このうちβ-シクロデキストリン及びその誘導体が更に好ましい。

【0125】これらの包接化合物の感光性組成物に占める割合が0.01~1.0重量%が好ましく、0.1%~5重量%がより好ましい。

【0126】o-キノンジアジド化合物を含む感光性組成物には、さらにアルカリ可溶性樹脂を添加することが好ましい。

【0127】本発明において、o-キノンジアジド化合物と併用することが好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体、特開昭55-57841号に記載されている多価フェノールとアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂等が挙げられる。

【0128】上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号に記載され

20

ているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合体樹脂、特開昭55-127553号に記載されているようなo-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重合体樹脂等が挙げられる。

【0129】ノボラック樹脂の分子量（ポリスチレン標準）は、好ましくは数平均分子量M<sub>n</sub>が3.00×10<sup>2</sup>~7.50×10<sup>3</sup>、重量平均分子量M<sub>w</sub>が1.00×10<sup>3</sup>~3.00×10<sup>4</sup>、より好ましくはM<sub>n</sub>が5.00×10<sup>2</sup>~4.00×10<sup>3</sup>、M<sub>w</sub>が3.00×10<sup>3</sup>~2.00×10<sup>4</sup>である。

30

【0130】上記ノボラック樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

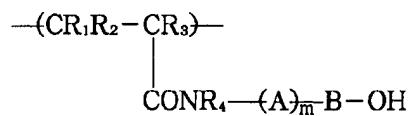
【0131】ノボラック樹脂を併用する場合、ノボラック樹脂は感光性組成物中に5~95重量%含有させるのが好ましい。

【0132】また、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体とは、該フェノール性水酸基を有する単位を分子構造中に有する重合体であり、下記一般式【I】~【V】で表される構造単位を少なくとも1つの含む重合体が好ましい。

【0133】

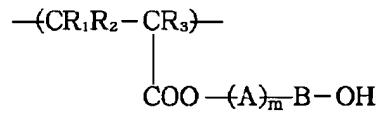
【化11】

40

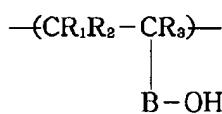
27  
一般式 [I]

28

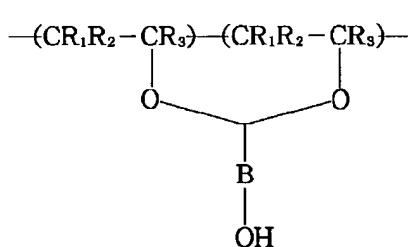
一般式 [II]



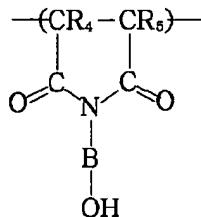
一般式 [III]



一般式 [IV]



一般式 [V]



【0134】一般式 [I] ～一般式 [V] において、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ水素原子、アルキル基又はカルボキシル基を表し、好ましくは水素原子である。R<sub>3</sub> は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基、エチル基等のアルキル基である。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、好ましくは水素原子である。A は、窒素原子又は酸素原子と芳香族炭素原子とを連結する、置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、m は、0 ～ 10 の整数を表し、B は、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有してもよいナフチレン基を表す。

【0135】本発明に用いる上記フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は、前記一般式 [I] ～一般式 [V] でそれぞれ表される構造単位を有する共重合体型\*50

\* の構造を有するものが好ましく、共重合させる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のエチレン系不飽和オレフィン類、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類、例えば、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸類、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、例えば、ア

クリルアミド等のアミド類、例えば、アクリルアニリド、p-クロロアクリルアニリド、m-ニトロアクリルアニリド、m-メトキシアクリルアニリド等のアニリド類、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、β-クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、ビニリデンシアナイト、例えば、1-メチル-1-メトキシエチレン、1,1-ジメトキシエチレン、1,2-ジメトキシエチレン、1,1-ジメトキシカルボニルエチレン、1-メチル-1-ニトロエチレン等のエチレン誘導体類、例えば、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル系单量体がある。これらの单量体は、不饱和二重結合が開裂した構造で高分子化合物中に存在する。

【0136】上記の单量体のうち脂肪族モノカルボン酸のエステル類、ニトリル類が本発明の目的に対して優れた性能を示し、好ましい。

【0137】これらの单量体は、本発明に用いられる重合体中にブロックまたはランダムのいずれかの状態で結合していくてもよい。

【0138】フェノール性水酸基を有するビニル系重合体を併用する場合、フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は感光性組成物中に0.5~70重量%含有させるのが好ましい。

【0139】フェノール性水酸基を有するビニル系重合体は、上記重合体を単独で用いてもよいし、又2種以上を組合せて用いてもよい。又、他の高分子化合物等と組合せて用いることもできる。

【0140】アルカリ可溶性樹脂を併用する場合、o-キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5~60重量%が好ましく、特に好ましいのは、10~50重量%である。

【0141】本発明にもちいることができる感光性組成物は特公平2-12752号、同7-98429号記載の感光性組成物も使用することができる。

【0142】更に、本発明には、露光により可視画像を形成させるプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物と該生成された酸もしくは遊離基と相互作用することによってその色調を変える有機染料より成るもので、露光により酸もしくは遊離基を生成する化合物としては、例えば、特開昭50-36209号に記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニド、特開昭53-36223号に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチルトリアジン、特開昭55-6244号に記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有す

るフェノール類またはアニリンとのエステル化合物またはアミド化合物、特開昭55-77742号、特開昭57-148784号等に記載のハロメチルビニルオキサジアゾール化合物及びジアゾニウム塩等を挙げることができ、また、有機染料としては、例えば、ビクトリアピュアブルーBOH(保土ヶ谷化学(株)製)、パントピュアブルー(住友三国化学(株)製)、オイルブルー#603(オリエント化学工業(株)製)、スダングブルーII(BASF製)、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグリーン、コンゴーレッド、エオシン、ローダミン66等を挙げができる。

【0143】また、本発明に用いられる感光性組成物には、上記の素材の他、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、有機酸、酸無水物などを添加することができる。

【0144】さらに、本発明の感光性組成物には、該感光性組成物の感脂性を向上させるために、例えば、p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-n-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはこれらの樹脂がo-キノンジアジド化合物で部分的にエステル化されている樹脂などを添加することもできる。

【0145】本発明に用いられる感光性組成物の層は、これらの各成分よりなる感光性組成物を溶媒に溶解又は分散した塗布液を、支持体上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。

【0146】感光性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒としては、例えば、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジアセトンアルコール、アセチルアセトン、アーブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0147】本発明に使用されるバインダーとしては、

31

アクリル系重合体、メチルメタアクリレート(MMA)／エチルメタアクリレート(EMA)／アクリルニトリル(AN)／メタアクリル酸(MAA)(一部にグリジルメタアクリレート)(GMA)付加してよい)等が挙げられる。

【0148】上記重合体のモノマーとしてはエチレン性二重結合を少なくともひとつ有する化合物を挙げることができ、例えば公知の重合性モノマー類を用いることができ、具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の单官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタアクリレート、マレート等に代えた化合物等が使用できる。

【0149】重合開始剤としては、例えばJ.コーサー(J. Kosar)著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されているようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ又はジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許第1,459,563号に開示されている。

【0150】感光性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、スプレー塗布、エースプレー塗布、静電エースプレー塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等の方法が用いられる。この際塗布量は用途により異なるが、例えば、固形分として0.05～5.0g/m<sup>2</sup>の塗布量が好ましい。

【0151】感光層塗設量は乾燥重量で0.8～1.8g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1.2～1.6g/m<sup>2</sup>である。必要に応じてマット剤を付与することができる。

【0152】更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、また、現像時、現像液へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、特開昭57-63293号、特開昭60-73538号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことが出来る。

【0153】又、同様な理由で、感光性層には保護層を設けることができる。保護層は現像液(一般にはアルカリ水溶液)への溶解性が高いことが好ましい。保護層に用いられる好ましい化合物例を挙げると、例えばポリビニルアルコール、ポチビニルビロドン、ゼラチン、カゼイン、ヒドロキシセルロース、アラビアゴム、水溶性ポリアミド等が挙げられる。

【0154】画像露光には、通常のアナログ光源でも使用可能であるが、レーザー光の操作露光が特に適している。画像露光を行うレーザー光源は、感光層の感光成

32

長、感度に合わせて任意のものが使用できる。

【0155】画像記録用レーザー光源としては、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴニオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、YAGレーザーと光学素子を組み合わせて半波長にしたもの等があげられる。

【0156】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に述べるが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0157】〈実施例1／比較例1〉厚さ0.24mmのアルミニウムウエブ(材質1050、調質H16)

を、85°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、5秒間脱脂処理を行った後水洗した後、25°Cに保たれた10%硫酸水溶液に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いでこのアルミニウムウエブを、図1～2に示した電解装置を使用し、電解液としては、25°Cの1.0g/リットル塩酸水溶液を用い、表1に示した電極配置・その他の条件で連続的に電解粗面化処理を行なった(図1～2に示した電解装置は、搬送方向への長さが20cmで取り外し可能な24枚電極を有するものである)。この際の電極とウエブ表面との距離は10mmに維持した。電解粗面化後は、50°Cに保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25°C、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で1分間陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。

【0158】支持体表面の大ピットの均一性および大ピットの平均開口径を下記の方法により評価/測定した。結果は表1、2に示す。

【0159】〈実施例2/比較例2〉厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85°Cに保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、5秒間脱脂処理を行った後水洗した後、25°Cに保たれた10%硫酸水溶液に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いでこのアルミニウム板を、バッチ式の電解装置を使用し、電解液としては、25°Cの1.0g/リットル塩酸水溶液を用い、表3に示した平均の処理電気量・その他の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極とウエブ表面との距離は10mmとした。電解粗面化後は、50°Cに保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25°C、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で1分間陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。

【0160】得られた平版印刷版用支持体表面の大ピッ

## 33

トの均一性および大ピットの平均開口径を下記の方法により評価/測定した。結果は表3に示す。

【0161】〈実施例3/比較例3〉電解粗面化は表4に示したように、実施例1/比較例1もしくは実施例2/比較例2と同様の条件で行なった。電解粗面化後は、50°Cに保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が表3に示した値になるようにエッチングし、次いで25°Cに保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25°C、電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件で1分間陽極酸化処理を行なった。次いで、80°Cに保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥してそれぞれの平版印刷版用支持体を得た。

【0162】また、比較例3-9、3-10は電解粗面化のみが、バッチ式の電解装置を使用し、電解液として\*

## 〈ポジ型感光層〉

## ノボラック樹脂

(フェノール/m-クレゾール/p-クレゾールのモル比が10/54/36でMwが4000)ピロガロールアセトン樹脂(Mw:3000)とオーナフトキノンジアジド-5-アスルホニルクロリドの縮合物(エステル化率30%)

ポリエチレングリコール#2000	6.70 g
ピクトリアピュアブルーBOH(保土ヶ谷化学株製)	0.08 g
2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(P-メトキシスチリル)-	—
S-トリアジン	0.15 g
FC-430(住友3M株製)	0.03 g
cis-1,2シクロヘキサンジカルボン酸	0.02 g
メチルセロソルブ	100 ml

〈感光性平版印刷版の作成〉得られたそれぞれの感光性平版印刷版を、光源として4kwメタルハライドランプを使用し、8Mw/cm<sup>2</sup>で60秒間照射することにより露光した。この露光済みの感光性平版印刷版を、市販されている現像液(SDR-1、コニカ(株)製、6倍に希釈、現像時間20秒、現像温度27°C)で現像した。このようにして得られたそれぞれのポジ型平版印刷版について、下記の方法により印刷評価を行った結果を表4に示した。

## 【0166】〔物性評価方法〕

・大ピットの均一性の評価および、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径の測定いずれも支持体表面のSEM写真を撮影し、評価、測定した。ここで、大ピットとは全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部にさらに2μm以下のピットが存在する二重構造のピットのこととし、また、小ピットとは全ピット中、開口径が0.1μm以上、2μm以下で、かつ、その内部に小さなピットが存在しない構造のピットのこととする。0.1μm未満のピットは無視した。

【0167】大ピットの均一性は500倍のSEM写真を用い、目視で良好/不良の評価を行なった。

## 34

\*は、25°Cの10g/リットル硝酸水溶液を用い、比較例2-4の一回の処理電気量・その他の条件で電解粗面化処理を行ない、溶解量が表4に示した値になるようにエッチングし、以下同様の処理を行なったものである。

【0163】支持体表面の小ピットの平均開口径を下記の方法により評価/測定した。結果は表4に示す。また、支持体表面の大ピットの平均開口径は実施例1/比較例1もしくは実施例2/比較例2で測定した値で表4に示した。

10 【0164】次に、それぞれの平版印刷版用支持体に下記組成の感光性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°Cで乾燥し、感光性平版印刷版を得た。このとき、感光性組成物塗設量は乾燥重量として表4に示した値となるようにした。

## 【0165】

30 【0168】大ピットの平均開口径は1000倍のSEM写真を用い、輪郭が明確に判別できるピット一つずつについて長径と短径とを測定して平均して開口径とし、さらに測定した全大ピットの平均を求めた。

【0169】小ピットの平均開口径は500倍のSEM写真を用い、大ピットと同様の手法で平均を求めた。

## 【0170】〔印刷評価方法〕

## ・高精細でのドットゲインの評価

得られた平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製DAIYAF-1)にかけコート紙、湿し水(東京インキ(株)製エッチ液SG-51濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製造(株)製ハイプラスM紅)を使用して印刷を行い、画像部の濃度を1.6にして印刷を行ったときの、印刷物状のスクリーン線数6001line/inchの50%網点の面積を測定しゲイン量を評価した。面積の測定はマクベス濃度計で行った。

## 【0171】・プランケット汚れの評価

ドットゲイン評価と同様の印刷条件で500枚印刷した後のプランケット上のインキ汚れ(版上では非画像部に対応する個所)をセロテープを用いて剥離し、白紙上に貼り付けて汚れの程度を目視で比較、良好/不良の評

価を行なった。

【0172】・ボールペンやられの評価

現像前の平版印刷版の未露光部に、ボールペンを用いて直線を引き、次いで現像して、線引き部分の感光層の欠\*

\*落の程度を微分干渉顕微鏡を用いて比較し、良好／不良の評価を行なった。

【0173】

【表1】

実施例/ 比較例	使用する電極(網で表示した部分)																										ライン速度 [cm/秒]	
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x				
実施例 1-1																												10
実施例 1-2																												10
実施例 1-3																												10
実施例 1-4																												20
実施例 1-5																												15
比較例 1-1																												10
比較例 1-2																												10
比較例 1-3																												10

【0174】

※※【表2】

実施例/ 比較例	設定 電流密度 (平均値) [A/dm <sup>2</sup> ]	設定 電気量 [C/dm <sup>2</sup> ]	1工程あたりの 処理電気量 (平均値) [C/dm <sup>2</sup> ]	電解処理が遅い or 停止 する時間 (平均値) [秒]	大ピットの 均一性	大ピットの 平均開口経 [μm]					
							実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5
実施例 1-1	52.4	600	100	2.0	良好	5.2					
実施例 1-2	78.5	600	100	4.0	良好	4.8					
実施例 1-3	78.5	600	50	2.0	非常に良好	4.2					
実施例 1-4	104.7	600	100	1.0	良好	4.5					
実施例 1-5	117.8	600	50	1.3	非常に良好	3.8					
比較例 1-1	39.3	600	600	0.0	不良	13.5					
比較例 1-2	52.4	600	200	4.0	不良	12.0					
比較例 1-3	58.9	600	150	4.0	不良	9.3					

【0175】

★★【表3】

実施例/ 比較例	電解処理時 の設定電流 密度 [A/dm <sup>2</sup> ]	1回での 電解 処理 電気量 [C/dm <sup>2</sup> ]	電解 処理 回数 [回]	処理 電気量 (合計) [C/dm <sup>2</sup> ]	電解処理が遅い or 停止する時間の 設定電流密度 [A/dm <sup>2</sup> ]	電解処理が 遅い or 停止する 時間 [秒]	大ピットの 均一性	大ピットの 平均開口経 [μm]		
実施例 2-1	50	100	6	600	1	1.0	良好	5.0		
実施例 2-2	50	100	6	600	0	3.0	良好	4.9		
実施例 2-3	50	50	12	600	0	0.7	良好	5.2		
実施例 2-4	50	50	12	600	0	1.0	非常に良好	3.8		
実施例 2-5	50	50	12	600	0	4.0	非常に良好	3.5		
実施例 2-6	50	50	12	600	2	2.0	非常に良好	3.6		
実施例 2-7	100	100	6	600	0	0.7	良好	5.7		
実施例 2-8	100	100	6	600	2	2.0	良好	4.8		
実施例 2-9	100	50	12	600	1	1.0	非常に良好	3.5		
実施例 2-10	100	50	12	600	0	2.0	非常に良好	3.4		
比較例 2-1	50	600	1	600	-	-	不良	13.3		
比較例 2-2	100	600	1	600	-	-	不良	12.4		
比較例 2-3	50	200	3	600	0	1.0	不良	12.2		
比較例 2-4	50	150	4	600	0	0.5	不良	11.6		
比較例 2-5	50	150	4	600	0	1.0	不良	9.6		
比較例 2-6	50	150	4	600	0	3.0	不良	9.2		
比較例 2-7	100	150	4	600	0	2.0	不良	8.6		
比較例 2-8	100	150	4	600	2	1.0	不良	9.1		

【0176】

☆☆【表4】

37

38

実施例／ 比較例	支持体の 粗面化方法	電解後の アルカリ イッティング量 (g/m <sup>2</sup> )	大ピットの 平均開口径 (μm)	小ピットの 平均開口径 (μm)	感光量 塗設量 (g/m <sup>2</sup> )	ドットゲイン 600ライン (%)	ボールペン やられ	フランケット 汚れ
実施例3-1	実施例1-2	2.0	4.8	0.6	2.0	18	良	好
実施例3-2	実施例1-3	1.5	4.2	0.4	2.0	17	良	好
実施例3-3	実施例2-3	2.0	5.2	0.6	2.0	18	良	好
実施例3-4	実施例2-8	3.0	4.8	0.8	2.0	17	良	好
実施例3-5	実施例2-9	2.0	3.5	0.6	2.0	15	良	好
実施例3-6	実施例1-2	2.0	4.8	0.6	1.8	17	非常に良好	良
実施例3-7	実施例1-3	2.0	4.2	0.6	1.4	15	非常に良好	好
実施例3-8	実施例2-3	2.0	5.2	0.6	1.6	16	非常に良好	好
実施例3-9	実施例2-8	2.0	4.8	0.6	1.5	16	非常に良好	好
実施例3-10	実施例2-9	2.0	3.5	0.6	1.2	14	非常に良好	好
実施例3-11	実施例1-2	1.5	4.8	0.4	1.8	17	非常に良好	好
実施例3-12	実施例1-3	0.6	4.2	0.2	1.8	20	良	好
実施例3-13	実施例2-3	3.0	5.2	0.6	1.6	15	非常に良好	好
比較例3-14	比較例2-8	5.0	4.8	1.0	1.6	16	良	好
比較例3-1	比較例1-3	2.0	9.3	0.6	2.0	26	不	良
比較例3-2	比較例2-1	2.0	13.3	0.6	1.6	28	不	良
比較例3-3	比較例2-4	2.0	11.6	0.6	2.0	29	不	良
比較例3-4	比較例2-7	2.0	8.4	0.6	2.0	25	不	良
比較例3-5	比較例1-3	5.0	9.3	1.0	1.8	25	不	良
比較例3-6	比較例2-1	0.6	13.3	0.2	2.0	32	非常に不良	良
比較例3-7	比較例2-4	2.0	11.6	0.6	1.4	27	不	良
比較例3-8	比較例2-7	2.0	8.4	0.6	1.6	23	不	良
比較例3-9	硝酸電解	0.6	なし		1.5	1.8	22	不
比較例3-10	硝酸電解	1.5	なし		1.6	1.8	22	不

【0177】表1～4から明らかなように、本発明の実施例が比較例に比して、本発明の効果の点で優れていることが分かる。

#### 【0178】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明による平版印刷版用支持体の製造方法、その製造方法で得られる平版印刷版用支持体及びその支持体を用いた感光性平版印刷版は、砂目のピット形成の均一性、粗大ピット生成\*

\*の抑制、高精細(600ライン)でのドットゲインの向上及びボールペンやられを改善した優れた効果を有する。

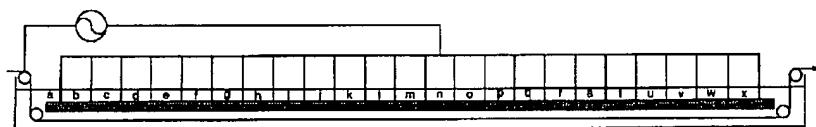
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】連続式電界装置(比較例1-1の条件)を示す断面図である。

【図2】連続式電界装置(実施例1-2の条件)を示す断面図である。

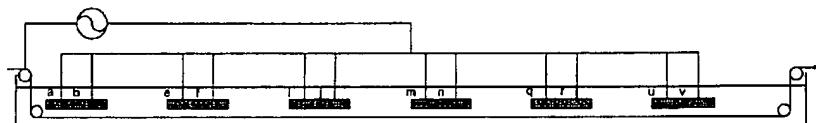
【図1】

連続式電解装置 比較例1-1の条件



【図2】

連続式電解装置 実施例1-2の条件



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 F 3/04			C 2 5 F 3/04	B
				C
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/09	5 0 1		7/09	5 0 1